

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

MANUFACTURE OF PLATED MATERIAL

Patent number: JP61064882
Publication date: 1986-04-03
Inventor: KANBE TOKUZO; others: 02
Applicant: NIPPON CHEM IND CO LTD:THE; others: 01
Classification:
- international: C23C18/28
- european:
Application number: JP19840184519 19840905
Priority number(s):

Abstract of JP61064882

PURPOSE:To obtain a plated plastic material by supporting noble metallic ions on a plastic material with a surface treating agent having noble metal capturing action and by forming a metallic film having high bonding strength by electroless plating.

CONSTITUTION:Phenol resin powder is well mixed with an aminosilane compound such as gamma-aminopropyltriethoxysilane as a surface treating agent having noble metal capturing action and an aqueous PdCl soln., and the mixture is dried and held at about 110 deg.C to support Pd ions on the surface of the powder. This powder is put in an electroless plating, soln., preferably an electroless nickel plating soln., and plating is carried out under stirring to obtain nickel plated powder. By this method a plated material suitable for use as a resin additive for providing electric conductivity is obtd.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-64882

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月3日

C 23 C 18/28

7011-4K

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 めつき材料の製造方法

⑯ 特 願 昭59-184519

⑰ 出 願 昭59(1984)9月5日

⑱ 発 明 者 神 戸 徳 蔵 我孫子市泉38-17

⑲ 発 明 者 川 上 浩 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社
内

⑳ 発 明 者 熊 谷 八 百 三 新治郡樺村吾妻二丁目805-204

㉑ 出 願 人 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目15番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外3名

㉓ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

㉔ 復代理人 弁理士 曾我 道照 外3名

明 細 書

1 発明の名称

めつき材料の製造方法

2 特許請求の範囲

1 合成樹脂材を予備処理後無電解めつき処理して合成樹脂めつき材を製造する方法において、合成樹脂材に貴金属捕捉性表面処理剤にて貴金属イオンを担持させた後に無電解めつき処理することを特徴とする、めつき材の製造方法。

2 合成樹脂材がフェノール樹脂粉末である特許請求の範囲第1項記載のめつき材料の製造方法。

3 貴金属捕捉性表面処理剤がアミノシラン系化合物である特許請求の範囲第1項記載のめつき材の製造方法。

4 貴金属イオンがパラジウムイオンである特許請求の範囲第1項記載のめつき材の製造方法。

5 無電解めつきが無電解ニッケルめつきであ

る特許請求の範囲第1項記載のめつき材の製造方法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はめつき材の製造方法、更に詳しくは合成樹脂粉末の粒子表面に付着力の優れた無電解めつきによる金属皮膜を形成してなるめつき材の製造方法にかかり、その目的とするところは、導電性の塗料あるいは、導電性を付与するための樹脂添加剤に適しためつき材を提供することにある。

従来の技術

一般に、無機又は有機の素材を問わず、その表面に無電解めつき皮膜を形成することは公知である。近時、帯電防止や、電磁波シールドの分野で、各種の導電性材料の開発が進んであるが、その一つに無機粉末上に無電解めつきした導電材料の提案がされている。

しかし一般に無機粉末のめつき品は、めつき皮膜は比較的良好であるけれども比重が大きい

ために合成樹脂や塗料ビニルへの配合の際に分散性が悪いなどの欠点がある。

他方、このためについで最近有銀素材として樹脂粉末に対して無電解ニッケルめつき皮膜を形成した導電材料の提案がなされた(特開昭57-102953)。

無電解めつきを行う場合、通常、素材に対してエッチング増感又は活性化等の前処理操作を施し、その代表的なものとしては、例えば次の3つの方法があげられる：

- III 感受性化処理(可溶性銅/銅塩例えば塩化銅/銅弗化銅/銅の1〜10g/l塩酸酸性水溶液に常温で数分浸漬又はスプレー処理)→酸媒処理(0.1〜1g/l塩化ベラジウム/銅の塩酸酸性水溶液に常温で数分浸漬又はスプレー処理)→無電解めつき；
- IV 酸媒処理(0.1g/l塩化ベラジウム、1〜5g/l塩化銅/銅の塩酸酸性コロイダル水溶液に常温で数分浸漬処理)→活性化処理(塩酸又は硫酸の10〜20%又は苛性ソーダ

の10〜20%水溶液に常温で数分浸漬処理)→無電解めつき。

これら従来法はいずれも予じめ化学的(クロム酸-硫酸混液に30〜90℃で数10分浸漬)又は機械的に被めつき物表面を荒らさないめつき皮膜の付着性が悪い。しかし粉末は機械的に荒らすことはできず、又化学的にエッチングすると細かい粒子は溶解してしまい危険があり、又汚濁、水洗作業も困難であり、排水処理にも手間がかかるだけでなく経済的にも問題がある。

しかし、上記のように、従来の前処理を施して無電解めつきしても合成樹脂基材は一般に疎水性であるのみならず、無機基材と比べて弾性があるため、めつき皮膜の付着力が悪い。

特に、合成樹脂への配合において、各種のミキサーでめつき粉体と混合する際に摩擦作用をめつき皮膜に及ぼすためにめつき皮膜のクラックや剝離が生じて所期の目的とする導電性が得られないことが多い。

発明が解決しようとする問題点

このようにことから、本発明は合成樹脂表面に付着力の大きなめつき皮膜を形成させることにある。即ち、本発明は従来のように合成樹脂表面を化学的又は物理的にエッチングすることなしに、ある種の貴金属捕捉剤を用いて貴金属を該表面に担持させることによつて強固な無電解めつき皮膜が形成されることを知見し、本発明を完成したものである。

問題点を解決するための手段

すなわち、本発明の要旨とするところは、合成樹脂材を予備処理後、無電解めつき処理して合成樹脂めつき材を製造する方法において、合成樹脂材に貴金属捕捉性表面処理剤にて貴金属イオンを担持させた後に、無電解めつき処理することを特徴とするめつき材の製造法にかゝる。

本発明において、めつき素材は合成樹脂材であれば合成樹脂の種類は問わない。

これら合成樹脂の例としてフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエスチル樹脂、ナイロン樹脂、ポリホレフィン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポ

リスチレン樹脂、ABS樹脂等があげられる。

また、樹脂の形状は球形、丸円形、繊維状等と如何なる形状又は成置物であつてもよく、又大きさも特に限定しない。

本発明は上記の如き、合成樹脂基材に無電解めつき処理するに際し、前処理として樹脂基材の表面に貴金属イオンを該金属捕捉性表面処理剤にて担持させる処理を行うことを特徴とする。

本発明において貴金属捕捉性表面処理剤というのは、カルボキシル基、エステル基、アミノ基、水酸基、ニトリル基、ハロゲン基、シリコン又はチタンに結合するアルコキシ基等の官能基を少なくとも1個以上有する有機化合物であつて貴金属イオンをキレート化又は塩を形成しうるものをいう。

かかる貴金属捕捉性表面処理剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン化合

物、ヘキサメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ジアミノドデカン等のアミノ化合物、マレイン酸、セバシン酸、アジピン酸等のジカルボン酸、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジグリコールアミン等のグリコール化合物、マロンニトリル、ポリアクリロニトリル等のニトリル化合物、イソプロピルトリ(ジオクタチルピロフォスフェート)チタネート、チタニウムジ(ジオクタチルピロフォスフェート)オキシアセテート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート等のチタネート化合物、マレイン化ポリブタジエン、末端カルボキシ化ポリブタジエン、末端グリコール化ポリブタジエン、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、等のブタジエン重合体、リノール酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸、が用いられる。

また、ここで貴金属というのは化学めつき液からめつき基材表面、例えば粉体表面に金属を析出させる際の触媒効果を示す貴金属をいい、

属イオンとの混合溶液を予め調整して上記の如き処理で行う場合や、予め上記の如き表面処理した後、次いで貴金属塩水溶液にて浸漬やスプレーあるいは浸漬混合操作にて行う場合があげられる。

溶液が水の場合には前者の方法にて予め貴金属イオンを表面処理剤にて捕捉させた溶液にて処理の方が操作上好ましい。

なお、いずれの場合にも例えば塩化貴金属塩の如き可溶性貴金属塩の濃度は0.05~0.5g/lが好ましい。

かくしてめつき基材表面に貴金属を担持させた後は溶液を加熱又は風乾など所望の方法にて除去し乾燥する。

なお表面処理剤が加熱において脱水縮合するようなものについては単に溶液の揮発のみならず、0.5~2時間/10~150℃で加熱処理を更に施してキュアリングさせることが好ましい。

合成樹脂めつき基材に対する貴金属イオンの担

例えばパラジウム、白金、金等があげられるが、パラジウムが最も好ましい。

樹脂基材の表面に貴金属イオンを上記表面処理剤にて担持させるにはこの表面処理剤を適当な溶媒例えば水、又はエチルアルコール、アセトン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン等の有機溶媒に溶解させて溶液とし、この溶液にめつき基材である例えば合成樹脂粉体を浸漬等の方法により常温又は加熱下に接触させた後、溶媒を揮発させる蒸気法や、ヘンシェルミキサー等を用いて機械的に溶液を被覆させる乾式法等がある。溶液中の表面処理剤濃度および使用量はめつき基材の例えば粉体の表面積や物性等あるいは表面処理剤や溶媒等の種類によつて異なるものの特に限定はないが、少なくとも合成樹脂のめつき基材表面に該表面処理剤の単分子層が形成しうる量を必要とする。

上記表面処理剤にて該表面に貴金属イオンを担持させる方法としては、該表面処理剤と貴金

属はそれらの種類や表面処理剤の種類あるいは使用目的によつて一様ではないが、多くの場合メタルとして0.001~0.1重量%、好ましくは0.01~0.05重量%の範囲が適当である。

このように、前処理を施した後に次いで無電解めつき処理を施す。

本発明においてはこのような有機系材料に対して、化学めつき処理を施し、その表面に金属皮膜を形成させるが、この場合、その化学めつき液としては従来公知の種々のものを採用することができる。また、めつき液中に対して、めつき基材の表面皮膜形成のために添加する金属としては、種々の金属を挙げることができ、例えばNi、Co、Ag、Au、Cu、Pd、Pt、Rh、Ru、Fe等が挙げられる。また、めつき基材の表面に形成させる金属皮膜は、単独の金属の能、合金、例えばNi-Co、Ni-W、Ni-Fe、Co-W、Co-Fe等から構成させることもできるが、合金皮膜を形成させる場合には、めつき液には、所望に応じた複数の金属塩を添加すればよい。

この場合の化学めつき処理は、従来公知の方法に従って行うことができ、一般的には、金属塩、還元剤、酸化剤、緩衝剤、安定剤等を含むめつき液が採用される。この場合、還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム、水酸化ほう素ナトリウム、アミノボラン、ホルマリン等が採用され、酸化剤や緩衝剤としては、亜酸、硫酸、コハク酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グリシン、エチレンジアミン、EDTA、トリエタノールアミンなどが採用される。

化学めつき液の代表的組成として、例えば、金属塩 10～200 g/l、次亜リン酸塩 0.5～50 g/l、pH 緩衝剤 5～100 g/l からなるものをあげることができ、また、好ましくは、このようなめつき液に対して、さらに助剤添加剤としてグリシン 5～200 g/l を添加することができる。また、他のめつき液として、金属塩 10～200 g/l、カルボン酸塩 10～100 g/l、水酸化アルカリ 10～60 g/l、炭酸アルカリ 5～50 g/l、ホルマリン 10～200 ml/l

からなるものでその代表的なめつき液は金属として銅、銀をあげることができる。

化学めつき処理は通常、温度 20～75℃で、基材表面に均一な皮膜が形成されるように、攪拌、例えば空気攪拌を行いながら実施するのが好ましい。

化学めつき処理を行う場合、通常は予め処理された化学めつき液に予処理した粉末を添加して行われるが本発明はめつき液が粉末の場合水や希釈されためつき処理液又はめつき老化液あるいはめつき処理液を組成する一部の成分を分散液として粉末を均一分散させたスラリー中に化学めつき液を添加してめつき処理することもある。

本発明による表面に金属皮膜を有する合成樹脂粉末にあつては、金属充てを指示と共に、導電性を有し、種々の充て剤、例えば、樹脂系、着色剤、増粘剤等として適用される。既に、プラスチックやゴムに対する充て剤として有効に適用される。

本発明の金属皮膜を有する合成樹脂粉末は、これをプラスチックに対し、10～70重量% 濃度添加することにより、プラスチックに対して、加筋性、耐衝撃性、耐腐蝕性、機械的強度を付与することができ、このようなプラスチック組成物は、フィルム、シート、パイプ、その他の成形体材料として好適である。

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1～11

平均粒径 2.5 μm のエポキシ樹脂粉末 10 g を、図 1 表に示すような種々の官能基をもつ有機化合物を溶剤（水、エタノール、トルエン、アセトン、ジメチルホルムアミド等）100 ml に溶解させた溶液 0.5～1.0 重量% の溶液に攪拌しながら室温で 1 時間浸漬させた後、温度 110℃で乾燥し溶液を除去させた。次に 0.1 g/l の塩化パラジウムの塩酸酸性水溶液 100 ml に攪拌しながら室温で 10 分浸漬した後、100 ml の蒸留水で 1 回水洗してパラジウムイ

オンを樹脂粉末に担持させた。次に、この前処理されたエポキシ樹脂粉末を下記の組成のめつき液に投入し、攪拌しながら 60～75℃の温度でめつき処理し金属化率 75% のニッケルめつき粉末を得た。

めつき液 ニッケルめつき液組成

硫酸ニッケル	25 g/l
次亜りん酸ソーダ	25 g/l
クエン酸ソーダ	30 g/l
酢酸ソーダ	15 g/l
pH（硫酸又は苛性ソーダ）	9.5～11.5

得られためつき粉末を蒸留乳油に少量取り、10 秒間乳油でこすった後、乾燥してめつき皮膜の厚さを測定した。その結果を図 1 表に示す。導電性と合わせて示す。なお、図 1 表はテストで測定した。表中に示した符号 ○ は良好、△ はやや劣ることを示す。

表 3

実施例	表面処理剤	付着力	導電性	外観
1	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	○	○	○
2	N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	○	○	○
3	γ-メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン	○	○	○
4	トリメチレンシアミン	△	○	○
5	ジアミノドデカン	△	○	○
6	マレイン酸	△	○	△
7	イソプロピル(4-エチルアミノ)チタネート	△	○	○
8	リノール酸	△	○	△
9	ポリメチルメタアクリレート	○	○	○
10	ポリアクリロニトリル	○	○	○
11	ポリブタジエン	△	○	△

実施例 12 ~ 14

平均粒径 $2.2 \mu\text{m}$ のフェノール樹脂粉末 50 g を表 3 に示す種々のシランカップリング剤 7.5 mg 及び塩化パラジウム 7.5 mg の水溶液

20 ml とよく混合しながら乾燥し、更に 110°C で 1 時間保持してパラジウムイオンを粒子表面に担持させた。次いで、このようにして前処理を終えた粉末を実施例 1 ~ 11 と同じ無電解ニッケルめつき液中に投入し、攪拌しながら $60 \sim 90^\circ\text{C}$ の液温でめつき処理し、金属化率 40% のニッケルめつき粉末を得た。

得られためつき粉末 9.72 g とエポキシ樹脂 9 g (体積分率 45%) を乳鉢でよく混合し、 $5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$ の板を成形し、その体積固有抵抗を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3 続

実施例	表面処理剤	体積固有抵抗
12	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	$0.12 \Omega\text{-cm}$
13	N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	$0.10 \Omega\text{-cm}$
14	γ-メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン	$0.25 \Omega\text{-cm}$

比較例

平均粒径 $2.2 \mu\text{m}$ のフェノール樹脂粉末 50 g

を 1 g/g 塩化銅 / 無電解酸性水溶液 500 ml に投入し、 45 分間攪拌後、伊通し、1 回脱塩水で洗浄した。次に 0.1 g/g 塩化パラジウム無電解酸性水溶液 500 ml に添加して 10 分間攪拌後伊通し、1 回脱塩水で洗浄した。このようにして前処理を終えた粉末を実施例 1 ~ 11 と同じ無電解ニッケルめつき液中に投入し攪拌しながら $60 \sim 90^\circ\text{C}$ の液温でめつき処理し、金属化率 40% のニッケルめつき粉末を得た。

得られためつき粉末 9.72 g を実施例 12 ~ 14 と同一の方法で板を成形し、その体積固有抵抗を測定した所 $2.1 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ であった。

実施例 15

実施例 12 と同様の方法で平均粒径 $2.2 \mu\text{m}$ のフェノール樹脂粉末を前処理し、次に表 4 に示す無電解銅めつき液に投入し攪拌しながら 60°C の液温でめつき処理し金属化率 30% の銅めつき粉末を得た。

表 4

硫酸銅	15 g/l
パラホルムアルデヒド	15 g/l
EDTA- Na	50 g/l
ジビリチル	10 ppm
フェロシアン化カリ	20 ppm

銅めつきしたフェノール樹脂粉末を次に表 5 に示す無電解銀めつき液に投入し攪拌しながら 85°C の液温でめつき処理し金属化率 10% の銀めつき粉末を得た。

表 5

シアン化銀カリ	10 g/l
シアン化ナトリウム	5 g/l
苛性ソーダ	4 g/l
塩化水素カリ	5.4 g/l

得られためつき粉末 9.72 g を実施例 12 ~ 14 と同一の方法で板を成形し、その体積固有抵抗を測定した所 $0.05 \Omega\text{-cm}$ であった。

実施例 16

合成樹脂 (フェノール-ナイロン) 混合系樹脂

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 59 年 10 月 2 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 59 年特許願第 184519 号

2. 発明の名称

めつき材料の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本化学工業株式会社

名称 (114) 工業技術院長

4. 代理人 (日本化学工業株式会社の)

〒 100

住所 東京都千代田区丸の内二丁目 4 番 1 号

丸の内ビルディング 4 階

電話・東京 (218) 5811 [代表]

氏名 (5787) 弁理士 曾 我 道 照

復代理人 (工業技術院長の)

〒 100

住所 東京都千代田区丸の内二丁目 4 番 1 号

丸の内ビルディング 4 階

電話・東京 (218) 5811 [代表]

氏名 (5787) 弁理士 曾 我 道 照

5. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

方式 (1)

脂) の衣服用ボタン (直径 10 mm) 50 コを
0.2 重量部ノアミノプロピルトリエトキシシ
ランおよび 0.02 重量部塩化パラジウムの混合水
溶液に入れて常温にて攪拌しながら 30 分間浸
漬処理した後分解して水洗し、次いで乾燥した。

次いで、実施例 1 と同様で無電解ニッケルめ
つき処理を行つたところ、いずれのボタンも均
一が強くきれいなニッケルめつき皮膜が形成
されていた。

発明の効果

本発明にかかるめつき材料は、腐食下の抵抗性
のある金属皮膜が形成されるので、電磁波シ
ールド材料、帯電防止材料、導電性顔料として効
果的に使用できる。

まためつき処理に当り、予め化学的又は機械
的に被めつき表面をエッチングに粗面化しない
でめつき皮膜が形成されるので光沢性の優れた
ものが得られる。

特許出願人 日本化学工業株式会社

同 工業技術院長

代理人 曾 我 道 照

6. 補正の内容

明細書第 2 頁 7 - 8 行の「めつき材」を「めつき
材料」と補正する。